

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

50

D01F 1/02

D01F 6/62

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00131668.0

[43] 公开日 2001 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1302923A

[22] 申请日 2000.10.23 [21] 申请号 00131668.0

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

[30] 优先权

代理人 封新琴

[32] 1999.10.22 [33] DE [31] 19951067.9

[71] 申请人 因万塔费希尔股份公司

地址 瑞士苏黎士

[72] 发明人 克劳斯·伯格曼 沃纳·斯蒂鲍尔  
格哈德·施米特 雷蒙特·施瓦茨  
克劳斯·本德

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 起球倾向降低的聚酯纤维及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种抗起球或低起球的聚酯纤维，而该聚酯纤维含有聚酯，而该聚酯为形成长纤维的聚合物，且该聚酯由至少摩尔百分比为 90% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯、足以降解聚酯至相对粘度为 1.37—1.58 (以 1% 的重量溶解于间甲酚中测得) 的脂肪族或脂环族的二元醇、细分散于聚酯材料中的重量比为 0.003 至 1.0% (相对于形成长纤维的聚合物) 的二氧化硅或氧化硅颗粒、以及重量百分比为 0.003 至 2.0% (相对于形成长纤维的聚合物) 的硅氧烷油所组成。其中，若硅氧烷油中存在反应性基，则至少部分的所述反应性基通过化学键连接到聚酯大分子上。

ISSN 1008-4274

00-10-20

## 权 利 要 求 书

1. 一种具有降低起球倾向的聚酯纤维，包括：
  - (1) 聚酯，作为形成长纤维的聚合物，该聚酯由至少摩尔百分比为 90 %  
5 的聚对苯二甲酸乙二醇酯单元组成；
  - (2) 二元醇，该二元醇选自由乙二醇、二甘醇、三甘醇所组成的组，且该二元醇的添加量足以降解聚酯至相对粘度范围为 1.37-1.58(以 1 % 在间甲酚中测量)；
  - (3) 二氧化硅粒子或氧化硅粒子，二氧化硅粒子或氧化硅粒子相对于形  
10 成长纤维的聚合物的重量百分比为 0.003 至 1.0 %，二氧化硅粒子或氧化硅  
粒子细分散于聚酯材料中；
  - (4) 硅氧烷油，该硅氧烷油相对于形成长纤维的聚合物的重量百分比为  
0.003 至 2.0 %，其中在该硅氧烷油中存在多个反应基的情况下，所述反应基  
至少部分通过化学键连接至多个聚酯大分子上；以及
  - 15 (5) 可选择性地添加的多个添加剂，该添加剂为一般已知加工所用或作为  
特殊用途之用；  
其中所述聚酯纤维具有相对粘度范围为 1.37-1.58(以 1 % 在间甲酚中测量)。
2. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中二氧化硅为细分散的多孔二氧化  
硅粉末。
- 20 3. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中二氧化硅具有初始颗粒尺寸小于  
30 $\mu\text{m}$ ，优选为小于 100 $\mu\text{m}$ 。
4. 如权利要求 1、2 或 3 所述的聚酯纤维，其中二氧化硅是以母料的形  
式来使用，而该母料是以聚酯为基础，且含有的二氧化硅的重量百分比为 1  
至 20 %，优选为 5 至 15 %。
- 25 5. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中该硅氧烷油是聚二烷基硅氧烷、  
聚二芳基硅氧烷或聚烷基芳基硅氧烷，优选为聚二甲基硅氧烷。
6. 如权利要求 5 所述的聚酯纤维，其中使用具有多个反应性羟基的硅氧  
烷油，优选为每分子有二个末端反应性羟基。
- 30 7. 如权利要求 5 或 6 所述的聚酯纤维，其中硅氧烷油为具有两个末端羟  
基的聚二甲基硅氧烷。
8. 如权利要求 1 - 7 中任一项所述的聚酯纤维，其中所述聚酯纤维具有

金属线磨损冲程周期值 WASC 小于 700 。

9. 如权利要求 1 - 8 中任一项所述的聚酯纤维，其中所述聚酯纤维具有金属线磨损冲程周期值 WASC 小于 600 。

10. 如权利要求 1 - 9 中任一项所述的聚酯纤维，其中将聚对苯二甲所 5 乙二醇酯作为形成长纤维的聚合物。

11. 如权利要求 1 - 10 中任一项所述的聚酯纤维，其中所使用的二氧化硅粒子或氧化硅粒子相对于形成长纤维的聚合物的重量百分比为 0.05 至 0.3 %，而所使用的硅氧烷油的重量百分比为 0.05 至 0.5 %。

12. 如权利要求 1 - 11 中任一项所述的聚酯纤维，其中所述聚酯纤维具 10 有的相对粘度为 1.37-1.58，该相对粘度是将这些聚酯纤维以 1 % 的重量溶解于间甲酚中所测得。

13. 如权利要求 12 所述的聚酯纤维，其中所述聚酯纤维具有的相对粘度为 1.42-1.48，该相对粘度系将该些聚酯纤维以 1 % 的重量溶在间甲酚中所测得。

14. 一种聚酯纤维的制造方法，该聚酯纤维如前述任一权利要求所述，其中将所述添加剂(2)、(3)与(4)的组合物在熔化之前加入多个聚酯细粒中，或在纺丝之前加入到聚酯熔融物中，而后混合或分散，随后将该熔融混合物加以纺丝，以形成该聚酯纤维。 15

15. 如权利要求 14 所述的聚酯纤维的制造方法，其中为了进行聚酯熔融物的连续改性，该部分聚酯熔融物从该聚酯熔融物的主流中取得，而该部分聚酯熔融物流至一侧流挤压机中，将二氧化硅或氧化硅粉末加入该侧流挤压器内的该聚酯熔融物中，并在其中加以分散，分散、混合后的熔融浓缩物流回至一主要熔融物管线中，而后利用静电搅拌器使该熔融浓缩物稀释，以形成最终的浓度，在使用静电搅拌器之前，先加入液态形式的乙二醇与硅氧烷油，随后将所述熔融混合物纺成丝。 20 25

16. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维，其中以具有相对粘度大于 1.55 的聚酯作为基准，藉由添加脂肪族或脂环族的二元醇，将该聚酯降解至该聚酯的预定目标粘度(相对粘度，以 1 % 的重量溶解于间甲酚中所测得)，而该预定目标粘度为介于 1.40 至 1.55 之间，较佳为介于 1.42 至 1.48 之间。

## 说 明 书

起球倾向降低的聚酯纤维  
及其制造方法

5

本发明涉及一种抗起球(pill resistant)或低起球(low-pill)的聚酯纤维，且特别是涉及一种属于具有明显地降低起球倾向的高度低起球型。本发明更涉及一种制造具有降低起球(pilling)倾向的聚酯短纤维的方法。

为了描述纤维的起球作用的特征，抗挠曲磨损性(the flexing abrasion resistance)通常由所谓的金属线磨损试验来测定。在固定张力下让单纤维在细金属线上面往复地移动，即使单纤维磨损直至断裂为止。因为金属线的直径与纤维的直径大小有相同数量级(20-40 $\mu\text{m}$ )，而使得强弯曲应力(flexing stress)与磨蚀作用结合(请参考 Stefan Kleinheinz 所著作的“Textile Prufungen”第四版，1991年六月，由 Akzo Fiber Division, Wuppertal，德国出版；美国专利 US-A-5,858,529，第3栏，第54至65行)。公知不具有抗起球性质的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维(polyethyleneterephthalate)的金属线磨损冲程周期值(wire abrasion stroke cycles；WASC 值)通常为介于3000至5000之间，然而低起球性质的纤维的WASC 值小于2000。

以聚酯纤维制成服装产品，例如套装、衬衫或短上衣，可具有耐用、尺寸稳定、折皱回复、免熨烫性质的优势。

由这些纤维所制成的纺织品具有高稳定性与良好的抗磨损性，使得穿着的服装不易起球。在关于纺织品方面，“起球”意谓着小纤维球的形成，例如服装表面的小结或小球状物。这些小球状物系由纤维末端或松弛的纤维部分伸出服装表面并盘绕所产生，而由于纤维的高强韧度，使得这些小球状物附着于服装表面而不易落下来。因此，服装的外表容易受到损坏，因而降低服装的可用性(请参考德国专利 DE-A-27 13 508)。

因此，改进用于生产服装的聚酯短纤维(plyester staple fibers)原料的性质是有其必要性，以使得这些纤维不易起球或几乎完全避免起球。

已经提出许多消除或降低起球或起球倾向的方法。

一个公知方法为纺织具有低分子量的聚酯，例如低溶液粘度(相对粘度)。在纺丝挤出机(spinning extruder)内使用乙二醇添加剂，请参考美国专利

US-4,359,557。藉着降低强度(tenacity)、抗磨损性与抗弯曲性，以明显降低这些小球状物的耐久性，聚酯的数量平均分子量(number average molecular weight)与纤维的抗弯曲磨损性大约呈线性关系(请参考 Melliand Textilber.1970,p.181；Chemiefasern + Text.Anwendung-stechnik Text.-Ind.23(1973), p.181)。藉由降低分子量以降低起球倾向的效果在实际利用方面有其限度。为获得免于起球的聚酯纤维，需要将熔化粘度降低至熔融状态下的纺丝已不再可行(与 Textilpraxis international, 1984 年 4 月, 374 页比较)。因此，由前述的方法无法获得免于起球的聚酯纤维纺织品。因此，本发明的目的是寻找一种添加剂，该添加剂降低起球倾向，同时不明显地降低聚酯的熔化粘度。

另一种制造低起球的聚酯纤维的公知方法为在缩聚反应中混入含有支链的成分(branching components)。以多价(multivalent)羧酸或醇类，例如三羟甲基丙烷(Textilpraxis International 1993, p.29；DE-OS 2-046 121)、季戊四醇(加拿大专利第 901716 号)或其他支化剂，来改变聚酯的性质。藉由所述化学改性，能缩短大分子的长度，但由于高的重量平均分子量(weight average of the molecular weight)能维持高的熔化粘度，结果是降低纤维的抗磨损度与抗弯曲度，进而降低起球倾向。支化剂的使用已在许多专利中叙述过，例如专利 FR-A-1 603 030。然而若从纺丝的无瑕疵(spinning faultlessness)方面考虑，这些方法引起一些重要的问题，而其中之一即为短的纺嘴(spinnerets)耐用年限。另外，由于不够彻底的纺丝清洁而影响直接成条机纤维条的进一步加工而产生问题。由以上述的化学改性的聚酯来制成具有小于 3 分特的细纤维的低起球纤维产品将具有其困难性。

另一种公知方法是将特殊的化学键，主要为-Si-O-键(在下文中称为 SiO-键)并入聚酯链，但此化学键并不参与反应，直到在后续纺丝加工中有水或水蒸气的处理过程中才会被水解。此种方法既可获得熔融纺丝法所需的熔化粘度的聚酯，又容易执行，从而，在最终纺丝过程中的水解作用发生时，才能藉着降低分子量，以降低起球趋势。许多专利述及在制造聚酯过程中将二价与/或多价含 Si 的添加剂藉由缩合反应并入聚酯链，借此以硅-有机化合物，例如以硅酸四乙酯(tetraethyl silicate)、或磷酸硅烷三醇(silanetriol)酯作为改性剂(modifiers)。

美国专利 US-A-3,335,211 中描述制造具有改善抗起球性的聚酯短纤

维，而此聚酯短纤维系由具有熔化粘度 100 至 600Pas(在 275 °C 下)的无水紫对苯二甲酸乙二醇酯所制成，而此聚对苯二甲酸乙二醇酯中每摩尔乙二醇含 0.10 至 0.75 克的硅原子。硅酸酯(silicate esters)，例如为溶解于乙二醇中硅酸四乙酯，在缩聚反应中并入聚合链中。欧洲专利 EP-A-0 262 824 同样地建议 5 将聚酯纤维改性(modification)，聚酯纤维的改性是藉由硅酸四乙酯与后续加工的水处理来达成。

德国专利 DE-A-17 20 647 同样地建议在缩聚反应过程中将酯与/或盐类，例如三羟基硅乙烷(silanetriolethane)磷酸盐，且特别是由三甲氧基硅乙烷磷酸的二乙酯(diethylesters)，并入聚酯链。

10 德国专利 DE-A-27 13 508 与 DE-A-24 53 231 建议在缩聚反应中将相对于对苯二甲酸二甲酯(dimethylterephthalate)的重量百分比为 0.008 至 2 的二苯基二羟基硅烷(diphenylsilanediol)作为共同成分(co-component)并入聚对苯二甲酸乙二醇酯中。

15 德国专利 DE-A-41 11 066 描述以 SiO-基改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯系将对苯二甲酸(terephthalic acid)经由不断地直接酯化作用(direct esterification)而得。将硅酸甲氧基乙酯或硅酸丙酯混入聚合物，使得聚合物的硅含量为 300 至 700ppm。此乃藉由在缩聚反应中不断地加入硅酸甲氧基乙酯或硅酸丙酯而得者，而预聚体(prepolymer)的重量平均分子量介于 9000 至 16000 克/摩尔之间，多分散性(polydispersity)指数介于 1.5 至 2 之间，温度介于 260 至 290 °C 之间以及压力介于 1.5 至 2.5bar 之间。硅酸盐与预聚体 20 之间的反应持续时间至少需要 5 分钟。

市场上所提供的免起球纤维乃根据上述方法制成，而此方法是在缩聚反应中混入对水解灵敏(hydrolysis-sensitive)的硅化合物。由于对水解灵敏，基于对苯二甲酸二甲酯的酯交换反应(transesterification)法目前几乎是唯一应用 25 在这些连续反应的方法。然而，若使用目前主要应用的直接酯化法，则因在酯化反应中会产生水而增加相当大的困难度。在实行生产方法时，仍需面对其他问题。为了获得一定程度的聚酯的熔化粘度(melt viscosity)与成品纤维的相对最终粘度(relative end viscosity)，相对于起始相对粘度此相对终端粘度已降低了一定的量，在纺丝之前聚酯必须先调整至一固定的聚合度，同时固定 30 数目的水解灵敏(hydrolysis-sensitive)的 SiO-键必须并入聚酯中。并入的 SiC-键的数目与大分子的数目相关，并能决定纺丝后的相对粘度的降低程度。这

需要在聚酯生产中非常准确地控制加工参数与准确地控制所添加的改性剂的量。另一方面，在纺丝之前，聚酯必须保持绝对地无水状态，因此，含  $\text{SiO}_2$ -键的聚酯经常仅能用在直接纺丝过程(direct spinning process)中(即不需要中间的成粒步骤)，或需要施用附加的特殊操作步骤。

5 美国专利 US 5,858,529 披露了另一种制造方法，由此方法制成的聚酯纤维具有高抗球性，其中将含重量百分比为 1 至 7 的一特殊聚亚烷基二醇嵌段共聚物(polyalkylene glycol block copolymer)的聚酯进行化学改性，而此聚亚烷基二醇嵌段共聚物具有疏水性的聚氧化丙烯(hydrophobic polyoxypolypropylene)核芯与连接至核芯的聚氧化乙烯(polyoxyethylene)。该生产  
10 短纤维的方法是先将标准的聚酯(normal polyester)与嵌段共聚物(block copolymer)，再进行纺丝。

前述的方法皆有缺点，这些方法或者需要将聚酯特别改性，或者需要对纤维或纺织品进行特别的后续处理步骤。

以上所述的聚酯的化学改性，例如用三羟甲基丙烷、季戊四醇、环氧乙  
15 烷环氧丙烷嵌段共聚物(ethyleneoxide propylene oxide block copolymers)进行改性或将  $\text{SiO}_2$ -键并入聚合物链中，有附加的缺点，此缺点为必须在聚酯缩合过程中或缩合之前加入化学改性剂。因此，这些改性剂会污染反应器，因而使得生产设备无法使用于不同类型的聚酯。对于目前连续性的缩聚反应设备单元，其一般可生产聚酯达到 600 吨/天，但若改变配方会产生出太多无用的  
20 过渡材料(transition material)，使得此缩聚反应设备单元的操作模式是不经济的。

不须经由化学改性而能影响聚酯的起球性能的一可能性为在纺丝过程之前或纺丝过程中加入添加剂。硅氧烷油(silicone oils)，例如聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxanes)或聚甲基苯基硅氧烷(polymethyl phenylsiloxanes)，  
25 可用作纺丝过程中聚合物的添加剂(请参考 Textilpraxis International, 1984 年 4 月，第 374、375 页)。在此刊物中，将重量百分比为 0.1-2 % 的聚硅氧烷(polysiloxanes)(温度为 20 °C，粘度范围 100 至 500mPas)掺入熔融物挤压机(melt extruder)的加料漏斗中，使其与市售的小粒的聚酯混合，再于纺嘴温度 290 至 295 °C 下，将此混合物压出并使其成丝。上述方法可明显地降低抗弯曲磨损性(flexing abrasion resistance)。改性后的 PES 单纤维受到弯曲磨损应力而分裂成单根的原纤维(fibrils)。由于此种分裂，而导致原纤维过早破損。

当将硅氧烷油以惰性物质的形式并入聚酯母体(matrix)，织物的机械性质变化并不明显，断裂时的伸长率(elongation)与强度(tenacity)以及纤维的最初尺寸单位(module)几乎不受影响。若与纯聚酯熔融物相较，聚酯/聚硅氧烷混合物(含有高达 1.8 % 重量比的聚硅氧烷)显示出熔化粘度的降低程度小于 5 %。

5 专利 DD 104 089 描述加入分子量小于 4000 克/摩尔的硅氧烷树脂(silicone resins)(甲基苯基聚硅氧烷 methylphenylpolysiloxanes)能增加熔化粘度，而能容易地纺出低分子的聚酯，而能制造出 WASC 值约 900 的低起球聚酯纤维。根据专利 DD104 089，将包含有数个可酯化的-OH 基的硅氧烷树脂加入缩聚反应中，而形成分支结构，从而增加大分子的重量平均分子量。在 10 专利 DD104 089 中，在引入分支改性剂(branched modifying agents)时，起球倾向的降低可归因于上述效果。

15 缺少可酯化的-OH 基的聚硅氧烷(polysiloxanes)具现其主要的缺点，作为纯惰性添加剂，在进一步加工过程中，聚硅氧烷能迁移至纤维表面，因而有负面的效果，如在染色过程中。而且，添加剂的洗出(wash out)结果，使得抗起球效果散失。使用多官能团(polyfunctional)的硅氧烷油(例如有多于 2 个可酯化的-OH 基)而形成的分支物亦有缺点，若从纺丝的无瑕疵与纺丝清洁(spinning cleanliness)方面考虑，支化剂会产生问题。

20 另一种已知的用于聚酯的添加剂为二氧化硅  $\text{SiO}_2$ ，以二氧化硅来降低起球倾向，需要附加的处理方法。合成的二氧化硅粉末实际上通常用于赋予触变性，是作为分散剂、增稠剂(增加熔化粘度)以及防粘连剂(anti-blocking agent)(在薄膜中)。

根据德国专利 DE-A-29 09 188，将具有 1 至 100nm 直径大小的二氧化硅颗粒或胶态二氧化硅(colloidal silica)颗粒并入聚酯，能消除纺丝聚酯纤维的表面不平坦。

25 根据日本专利 JP-A-55 112-313，若使用重量百分比为 0.5 至 10 % 的二氧化硅(二氧化硅；颗粒尺寸小于或等于 80nm)，能降低特殊的共聚酯纤维(其中 0.1 至 10 % 的酯键为磷酸酯)的起球倾向。然而，所述特殊方法需要以热水、水蒸气和/或溶剂对聚酯纤维进行后续处理。

30 根据专利 DE 1 237 727 与专利 DD 104 089，胶态二氧化硅在缩聚反应中以悬浮体的形式作为添加剂。需要完全排除湿气直到开始纺丝为止，以此方法能增加熔化粘度。若使用类似上述以具水解性的纯  $\text{SiO}_2$ -键并入聚酯的化

学改性法，需要以热水、水蒸气和/或溶剂对聚酯纤维进行后续处理。

根据目前已述及的方法，将二氧化硅粉末直接加入聚酯熔融物或加入未排除湿气的聚酯颗粒中，以此方法可获得低起球性的聚酯纤维。本发明首先提出一种以纯的二氧化硅粉末将市面上可购得的标准聚酯(standard polyesters)进行改性，以降低起球倾向的制造方法。而专利 DE-A-404 1042 中所使用的二氧化硅，仅用为增加 POY 纺丝机的纺速。

根据本发明的目的，提出一种具经济性的低起球或免起球的聚酯纤维的制造方法，且特别是有关市面上可购得的标准聚酯，特别是以对苯二甲酸(terephthalic acid)与乙二醇(ethylene glycol)为原料的聚酯，并在纺丝过程中加入少量适宜的添加剂以有利的方式对所述聚酯进行改性。结果是，在纺丝之后，依照本发明的方法所制造的聚酯纤维可明显地降低起球倾向。本发明的纤维生产方法与一般聚酯加工相差不多，即，可以用纤维生产厂家的现有设备生产所述纤维而没有任何问题。

根据本发明的权利要求 1，通过提供一种抗起球与低起球的聚酯纤维根据本发明的权利要求 14，通过提供一种抗起球与低起球的聚酯纤维的制造方法，可解决所述问题。具有降低起球倾向的本发明的聚酯纤维具有权利要求 1 所定义的组成，从而藉由三种不同改性剂的组合，以意想不到的重要方式来改善纤维的抗起球性是重要的。

根据本发明，和标准聚酯一起使用的三种添加剂为：

- 20 1. 二元醇(diol)，二元醇选自乙二醇(ethylene glycol)、二甘醇(diethylene glycol)与三甘醇(triethylene glycol)所组成的组；
2. 硅氧烷油(silicone oil)；以及
3. 二氧化硅粉末或氧化硅粉末(silica powder)。

本发明以纤维 Trevira<sup>®</sup>350 作为抗起球纤维的比较尺度。从抗起球性方面考虑 Trevira<sup>®</sup>350 的纤维品质，Trevira<sup>®</sup>350 的 WASC 值小于 700，而本发明仅藉由将添加剂添加于标准聚酯中，即首次以有利并经济的方式获得与 Trevira<sup>®</sup>350 相同品质的纤维。这是因为添加剂硅氧烷油与二氧化硅具有不同的操作机制，而导致协同效应(synergistic effect)的发生。根据本发明的制造方法，在纤维的纤度为 2.4 分特与更细的 1.7 分特的情况下，能获得具有高度低起球的 WASC 值，如表 1 所示(表 5 中的实施例 16 与实施例 18)。

表 1

纤维支数(纤度)	2.35 分特	1.69 分特
强度	2.92cN/分特	2.90cN/分特
伸长率	52 %	48 %
WASC	618	696

经由广泛的纺丝试验，将前述的本发明添加剂 1. 至 3. 加入市售的标准聚酯中，不论是个别加入或 1. 与 2. 或 1. 与 3. 的组合加入确实获得具有高度低起球的聚酯纤维(WASC 值小于 700)。但若从经济面与纺丝无瑕疵方面考量，  
5 基于所加入的三种添加剂量，用所述添加剂的组合仅能降低聚酯纤维的起球倾向至 WASC 值约为 1000 左右，而在现有技术中并并描述该发明特征。

以乙二醇作为唯一的添加剂，最多能降低抗起球性至 WASC 值为 1200，而达到可纺性(spinnability)的极限。WASC 值与所加入的乙二醇的量大约呈线性关系(如图 1 所示)。

10 已知有许多硅氧烷油，而这些硅氧烷油皆用为滑行剂(gliding agent)或润滑剂(lubricating agent)。通常的硅氧烷油，例如为聚二烷基硅氧烷、聚二芳基硅氧与聚烷基芳基硅氧烷。本发明优选使用的硅氧烷油为聚二甲基硅氧烷，例如为 Baysilon<sup>®</sup> M 1000。优选的硅氧烷油为具有末端可酯化羟基的硅氧烷油，而其中优选为具有末端可酯化的 OH-基的聚二甲基硅氧烷。

15 预先排除交联(cross-linkages)效应，本发明使用具有二个可酯化的 OH-基的硅氧烷油，更优选为具有二个末端可酯化的 OH-基的硅氧烷油，优选是相应的聚二甲基硅氧烷。Struktol<sup>®</sup> polydis 3999 的硅氧烷油属于此种类型，即为德国汉堡 Schill & Seilacher 所制造的以二羟基为末端基的聚二甲基硅氧烷。图 2 所述的实例显示与缺乏 OH-基的聚二甲基硅氧烷相较，所述硅氧烷油对聚酯纤维的抗球性的效果增加。相较于其它类型的硅氧烷油，Struktol<sup>®</sup> 的硅氧烷油更能改善纺丝的无瑕疵性与纺丝的清洁性。而且，现已发现，若仅单独使用硅氧烷油或同时使用硅氧烷油与乙二醇作为聚酯的添加剂，则随着硅氧烷油含量的增加，对起球倾向与 WASC 值的影响会明显地降低(如图 2 所示)。

20 25 使用本发明特别优选的硅氧烷油，例如 Struktol<sup>®</sup>，与使用可即时降解(degradation)聚酯与乙二醇，金属线磨损冲程周期值(WASC value)可达到 1000 的范围内(比较图 2)，但需藉由加入大量的添加剂，才能获得此范围，

并不满足高度低起球纤维的要求。甚至同时加入在图 2 中所示的 Struktol® 的最高添加量与重量百分比为 0.1 % 的乙二醇，WASC 值仍无法达到大约 900 以下的值。

类似于 WASC 值与硅氧烷油的添加量的相互关系，也可以观察到，以二氧化硅作为添加剂，随着二氧化硅的添加量增加，WASC 值会明显地降低，但只能降低至一特定值。甚至同时加入乙二醇，与在图 3 中所示的二氧化硅的最高添加量，WASC 值仍无法达到大约 1000 以下的值。仅通过加入大量二氧化硅获得所述值，但仍不符合高度低起球纤维的要求。因为若使用大量的二氧化硅，将无法让二氧化硅以所需细分形式加入聚乙酯中。而这可以导致纺嘴处压力积累的增加，因而缩短纺嘴的耐用年限，或阻塞纺嘴孔。因此，根据本发明，优选将二氧化硅的量维持在重量百分比 1 % 以下，更优选的重量百分比范围为 0.05 至 0.3 % 之间，并通过适当的混合元件 (mixing elements) 将二氧化硅粉末均匀地混入聚酯中。

因此，现发现，WASC 值与添加的二氧化硅含量、或与单独添加的硅氧烷油含量、或与同时添加乙二醇与硅氧烷油的硅氧烷油含量的相互关系并不呈线性关系。不论乙二醇与二氧化硅的组合或乙二醇与硅氧烷油的组合，在每种情况下添加剂的添加量与 WASC 值的基本关系相同。纤维中的添加剂的含量到达一特定值后，其对 WASC 值的影响很小(如图 2 与图 3 所示)。为了得到小于 1000 的 WASC 值，则需要添加大量的二氧化硅(与乙二醇)或硅氧烷油(与乙二醇)，然而在前者中会降低纺丝的品质并影响后续加工，在两种情况下均会过度增加产品的价格。

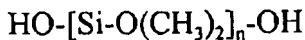
根据本发明的权利要求 14，通过制造出低起球倾向的所述聚酯纤维的本发明的方法解决了上述问题。因此，本发明亦涉及一种制造方法，其中通常用在制造标准纺织纤维中的均聚酯(homopolyester)与共聚酯(copolyester)的改性是通过将改性剂合适地引入聚酯熔融物中或在挤压机中熔融之前将添加剂适当地加入干的细粒中而获得，而由此改性后的聚酯能纺成低起球或免起球的聚酯纤维。在本发明的制造方法中引入了术语“Late Addition Technology”(与美国专利 US-A-5,858,529 比较)。

关于添加剂 1；本发明的聚酯纤维的相对粘度通常为 1.37 至 1.58，优选为 1.40 至 1.55，最优选为 1.42 至 1.48(以 1 % 在间甲酚中测量)。为了改善纺丝性能(spinning performance)，本发明使用较高的分子聚酯，而其相对

粘度例如为  $RV = 1.65$ ，而藉由添入二元醇，例如为乙二醇、二甘醇或三甘醇，来降解此较高的分子聚酯至所述聚酯的所需相对粘度。因此，需要使用相应量的脂肪族或脂环族的二元醇来分别降解此较高的分子聚酯。以乙二醇为例，用量范围通常在重量百分比 0.03 至 0.28 % 之间，且依聚酯的起始粘度而定。若使用细粒，可将二元醇加入挤压机的加料区或在直接纺丝过程中掺入熔融物管线。在本发明的较佳实施方案中，使用乙二醇作为二元醇。

根据本发明的制造方法，除了使用乙二醇之外，还包括下列成分，且以添加剂 2. 与添加剂 3. 表示。

关于添加剂 2. ;添加相对于所使用的聚酯量的重量百分比为 0.003 至 2.0 %，优选为 0.05 至 0.5 % 的硅氧烷油。不含可酯化的-OH 基的市售的硅氧烷油，例如为由 Bayer 公司制造的 Baysilon<sup>®</sup> M 1000，其在 20 °C 下的动态粘度 (dynamic viscosity) 为 1400mPas。为了能够利用硅氧烷油来降低聚酯纤维的起球倾向，特别是在实践中有利，根据本发明，优选使用具有二个末端可酯化的 OH-基的硅氧烷油。特别优选为具有末端 OH-基的二羟基封端的聚二甲基硅氧烷，其化学式为：



$n=8-60$ ，优选  $n=40$ 。

( $n$  = 重复单体单元的平均值)

所添加的硅氧烷油几乎不影响聚合物的降解。但藉由酯化至少部分的可酯化的羟基与聚合物母体，相对于纯的惰性聚硅氧烷，在后续加工中，所述基团不会迁移至表面，因而不会造成干扰效应 (interfering effect)，例如在纤维的染色过程中。从而也排除了洗出添加剂的危险。

特别优选的具有末端可酯化的 OH-基的市售的硅氧烷油的一个实例是由德国汉堡 Schill&Seilacher 所制造的 Struktol<sup>®</sup> polydis 3999，该硅氧烷油的聚合度为  $n=40$ ，而该硅氧烷油在 20 °C 下的动态粘度为 82mPas。藉由添加该硅氧烷油，能明显改善纺丝功能，即纺丝的无瑕疵方面与纺丝的清洁方面 (相较于不使用 Struktol<sup>®</sup> 的纺丝试验)。因此，该硅氧烷油可作为非常优良的内部滑行剂。高的 spir-draw 比率，即拉紧的导丝 (pull-off godet) 的速率与挤压出纺嘴孔的速率比，很可能导致低分子硅氧烷油 Struktol<sup>®</sup> 在纤维中以特别有利的类似原纤维 (fibril-like) 的方式排列，以便促进纤维中个别原纤维的分裂，因而明显地改善了抗起球性。

关于添加剂 3；添加重量百分比为 0.003 至 1.0 %，优选为 0.05 至 0.3 % 的细分的合成二氧化硅粉末，此二氧化硅粉末的初始颗粒尺寸(primary particle sizes)小于 30 $\mu\text{m}$ 。这是指多孔的二氧化硅粉末，其是由高温加工(焰色水解作用、电弧、等离子体)或湿法(沉淀氧化硅、硅胶)制得。特别优选为 5 具有初始颗粒尺寸小于 100nm 的热解二氧化硅。

特别优选的市售产品为如由德国法兰克福 Degussa 公司藉由焰色水解作用所制造的 Aerosil®200、Aerosil®300 或 Aerosil®130 产品。另一商品，例如为 Grace 公司制造的 Syloid®，一种微米化的合成氧化硅(平均初始颗粒尺寸为 3-4 $\mu\text{m}$ )。本发明的二氧化硅的功能并不是如前所述为增加熔化粘度，但很可能在纤维内形成预定的断裂点，而导致在张力负载与扭转变形的过程中断裂。10

作为另一种选择，使用含有重量百分比为 1-15 %，优选为 5-15 % 的二氧化硅的母料(masterbatch)。从而，母料与添加剂以有利的方式加入挤压机内或聚酯熔融物中，或母料与添加剂分别通过适当的装置预先加到细粒中。15

将二氧化硅粉末掺混到 PET 中，例如藉由所谓的熔融预处理方法(melt conditioning method)以连续对聚酯熔融物改性(德国专利 DE 40 39 857 C2)而进行。根据熔融预处理方法，部分的熔融物从熔融物的主熔融物流中取得，而此部分的熔融物能直接得自缩聚反应或从熔化装置获得。将该部分熔融物送入侧流挤压机(side stream extruder)，在此处供应二氧化硅添加物，再加以分散。随后，分散、混合后的熔融浓缩物流回主要熔融物管线(melt line)，而后利用静电搅拌器使此熔融浓缩物稀释，以形成最后的浓度。以液态形式加入硅氧烷油与乙二醇。在使用静电搅拌器之前，这二种液态添加剂先加入主要熔融物管线中。20

而且，如果直接以标准 PET 细粒开始并在纺丝挤压机内熔化该标准的 PET 细粒，将二氧化硅粉末、硅氧烷油与乙二醇直接加入纺丝挤压机内的 PET 细粒中，混合聚对苯二甲酸乙二醇酯与添加剂，接着再将混合物加以纺丝也是可行的。25

如前所述，可以纯物质或混合物质或母料的方式加入本发明的添加剂或添加剂混合物。另外，可以加入其它添加的物质和添加剂并纺丝。聚对苯二甲酸乙二醇酯本身可以早已含有常用的添加剂，例如消光剂(mattening agents)(二氧化钛)、稳定剂、催化剂等等。本申请中“聚对苯二甲酸乙二醇30

酯”(PET)或‘聚酯’意指聚酯含有至少摩尔百分比为90%的聚对苯二甲酸乙二醇酯单元以及最多摩尔百分比为10%的来自除了乙二醇之外的二元醇，例如为二甘醇、1,4-丁二醇或来自除了对苯二甲酸之外的二羧酸，例如为异苯二甲酸(isophthalic acid)、六氢化对苯二甲酸、二苯并酸(dibenzo acid)。

5 如果需要，聚对苯二甲酸乙二醇酯可以附加地用少量前面已经提到的支化剂，例如三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、丙三醇、均苯三酸(trimesic acid)、偏苯三酸(trimellitic acid)或均苯四酸(pyromellitic acid)加以改性。最初的聚酯也可能包含已知的添加剂，以改善染色能力，例如为3,5-二羧基苯磺酸钠(sodium-3,5-dicarboxybenzenesulfonate)。

10 本发明方法的优点为在所有时间内缩聚反应装置可使用相同的标准装置。在直接酯化作用或酯交换反应后可以使用纺织物标准细粒。仅在缩聚反应之后，在纺丝之前，加入因特殊条件所需的添加剂，如此才能具有高的灵活性与经济效能。因此，根据本发明，在短的停留时间(residence time)内将具有所需效果的添加剂混入高度粘性的聚酯熔融物中，并不需要任何缩聚反应条件(抽真空以去除低分子的分裂产物(low-molecular splitting products))，亦不会对可纺性造成负面影响。而且，这些添加剂具有稳定性，而不会被洗出去。

15 下面通过下列实施例和附图对本发明的纤维或其制造方法进行更详细说明，其中制造短纤维的纺丝机与拉伸方法(drawing method)为本领域普通技术人员所公知，例如描述在Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(Ullmann工业化学百科全书)，第5版，Vol. A10, Fibers(纤维)3. General Production Technology(通用生产技术)，第550-561页。

#### 附图说明：

20 图1所显示为不同实施例中所测定的WASC值对所添加的乙二醇含量的变化，其中WASC值是在纤度为2.4分特的聚酯上测得的；

25 图2所显示为WASC值对所添加的硅氧烷油(分别为Struktol<sup>®</sup>、Baysilon<sup>®</sup>)含量的依赖关系，图2亦显示WASC值与所引入的硅氧烷油(Struktol<sup>®</sup>)量以及同时添加的重量百分比为0.1%的乙二醇之间的相互关系；

30 图3所显示为不同实施例中所测定的纤度为2.4分特的纤维的WASC值与二氧化硅含量以及同时添加的重量百分比分别为0.1%、0.14%的乙二醇的相互关系；以及

表 2

实施 例	纤度[分特]*	EG**	硅氧烷油	二氧化硅在 PTFE 中的最终浓度
1	2.40	0.14 %		
2	2.40	0.14 %	0.40 % Struktol®	
3	2.40	0.14 %		0.50 % SiO <sub>2</sub>
4	2.40	0.14 %	0.40 % Struktol®	0.50 % SiO <sub>2</sub>
5	2.40	0.14 %	0.40 % Struktol®	0.20 % SiO <sub>2</sub>
6	2.40			
7	2.40		0.40 % Struktol®	
8	2.40		0.90 % Struktol®	
9	2.40	0.10 %		
10	2.40	0.10 %	0.40 % Struktol®	
11	2.40	0.10 %	0.90 % Struktol®	
12	2.40	0.10 %		0.20 % SiO <sub>2</sub>
13	2.40	0.10 %		0.50 % SiO <sub>2</sub>
14	2.40	0.14 %	0.40 % Struktol®	0.50 % SiO <sub>2</sub>
15	2.40	0.16 %	0.40 % Struktol®	0.50 % SiO <sub>2</sub>
16	2.40	0.16 %	0.40 % Struktol®	0.20 % SiO <sub>2</sub>
17	2.40	0.14 %		0.20 % SiO <sub>2</sub>
18	1.67	0.16 %	0.40 % Struktol®	0.20 % SiO <sub>2</sub>
19	2.40		0.60 % Struktol®	
20	2.40		0.40 % Struktol®	

\*最终纤度 \*\*乙二醇

从抗起球性方面考量，这些实验的目的是获得 Trevira® 350 的纤维品质。表 3 列出 Trevira® 350 的纤维性质，以作为使用相同方法测量的本发明 5 聚酯纤维的比较标准。

00-10-20

表 3

纤维 Trevira 350 的相对值(comparative value)(根据表 1 的方法测量)

	Trevira <sup>®</sup> 350	Trevira <sup>®</sup> 350
纤度[分特]	2.36	1.64
强度[cN/分特]	2.69	2.64
伸长率[%]	50.84	28.46
WASC	545	655

根据本发明测得在纺嘴之下的挤出的丝束的下列粘度值：

表 4

5

实施例 1 至 20 的粘度(相对粘度)

实施例	相对粘度, 以 1 % 在间甲酚中测量
1	1.471
2	1.458
3	1.456
4	1.446
5	1.445
6	1.650
7	1.641
8	1.630
9	1.500
10	1.497
11	1.493
12	1.490
13	1.479
14	1.440
15	1.436
16	1.432
17	1.467
18	1.427
19	1.638
20	1.631

实施例 6 代表零变化，即没有加入任何添加剂。

表 5

## 成品纤维的纺织数据

实施例	纤度[分特]	强度[cN/分特]	伸长率%	WASC*
1	2.34	3.38	48.37	1382
2	2.31	3.36	48.66	932
3	2.43	2.93	53.45	997
4	2.30	3.00	49.25	673
5	2.40	3.07	54.27	715
6	2.42	4.02	48.79	3008
7	2.41	3.98	54.50	1451
8	2.41	4.00	52.27	1304
9	2.44	3.61	52.86	1649
10	2.31	3.68	53.01	990
11	2.47	3.60	51.33	905
12	2.35	3.36	52.15	1208
13	2.37	3.21	54.97	1140
14	2.31	2.90	53.01	622
15	2.47	2.69	55.33	511
16	2.35	2.92	52.15	618
17	2.43	3.09	54.72	1045
18	1.69	2.90	47.97	696
19	2.37	3.90	52.10	2170
20	2.41	3.95	51.89	2273

\*WASC = 金属线磨损冲程周期值(wire abrasion stroke cycles)

可以观察到，根据本发明的制造方法，能获得具有高度低起球 WASC 值，且纤度为 2.4 分特与更细 1.7 分特的纤维，如表 1 所示(表 5 中的实施例 16 与实施例 18)。

相较于 Trevira® 350 纤维，纤度为 2.4 分特的实施例 14 至 16 与纤度为 1.7 分特的实施例 18 符合所有要求(如表 1 所示)。

000-101-20

虽然已经用优选的实施方案对本发明进行了本发明，然其并非用以限定本发明，任何本领域普通技术人员，在不脱离本发明的精神和范围内，可以进行各种变化与修饰，因此本发明的保护范围由所附的权利要求书所界定。

00-10-23

说 明 书 附 图

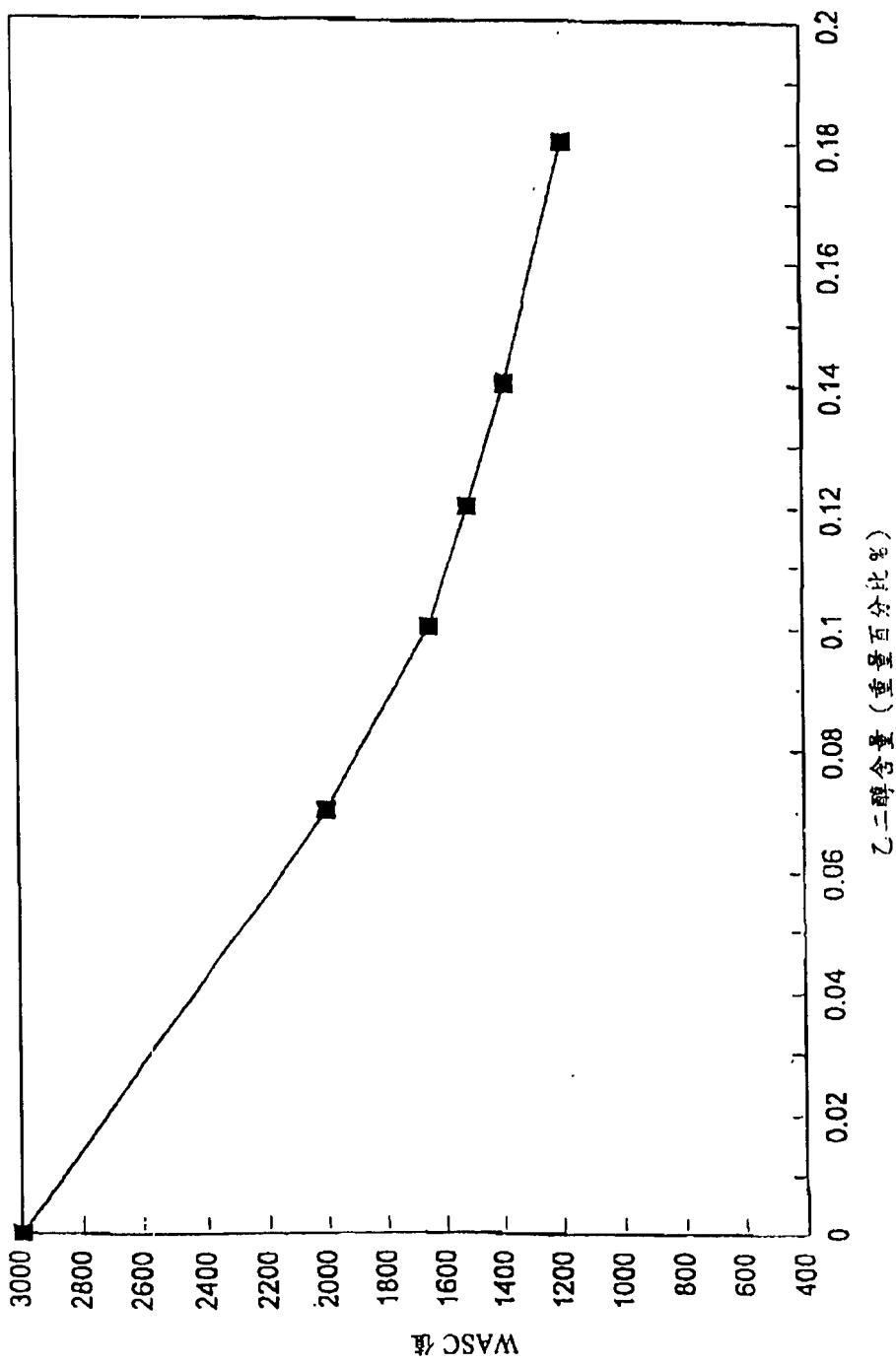
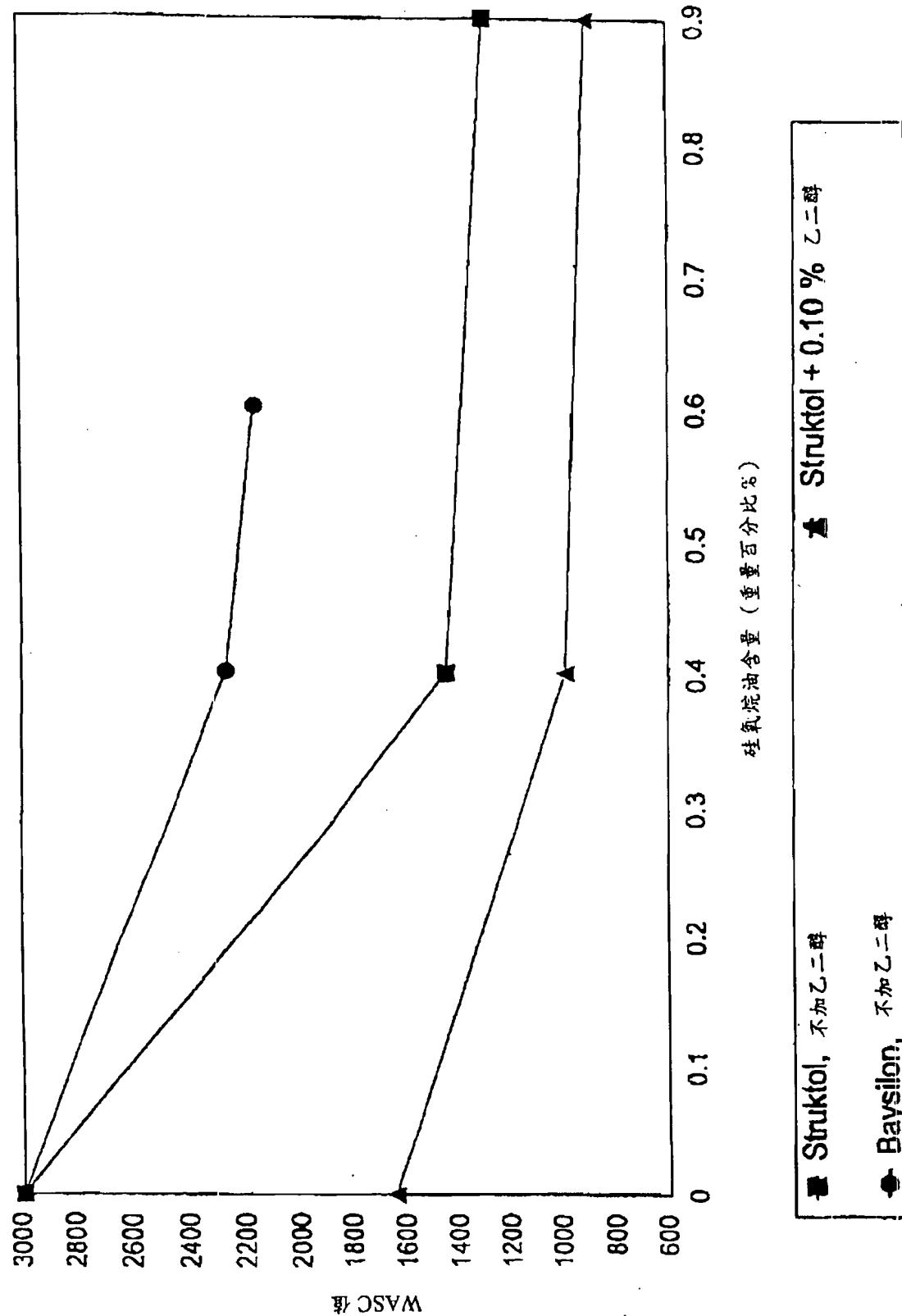
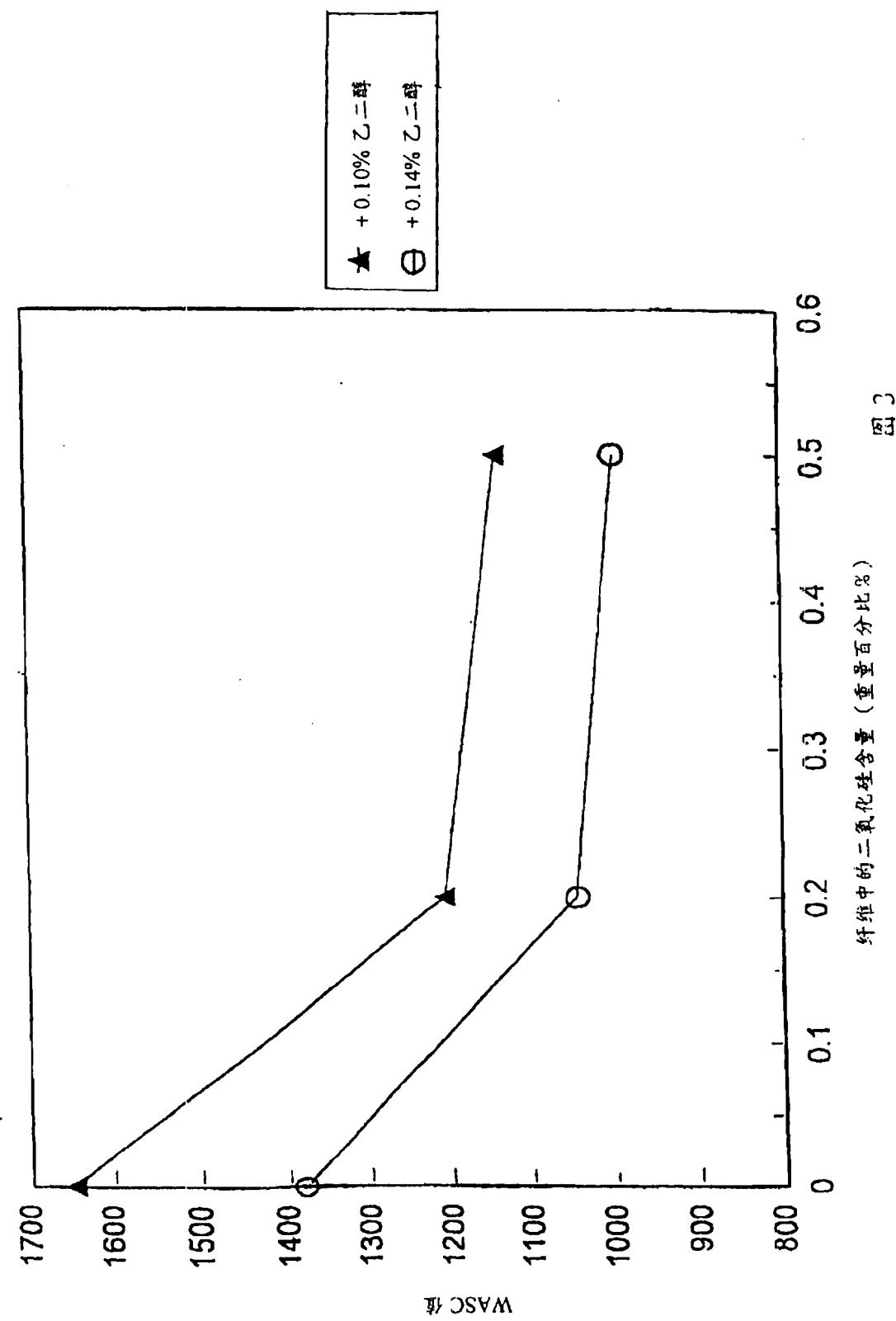


图 1

00.10.20



00.10.20



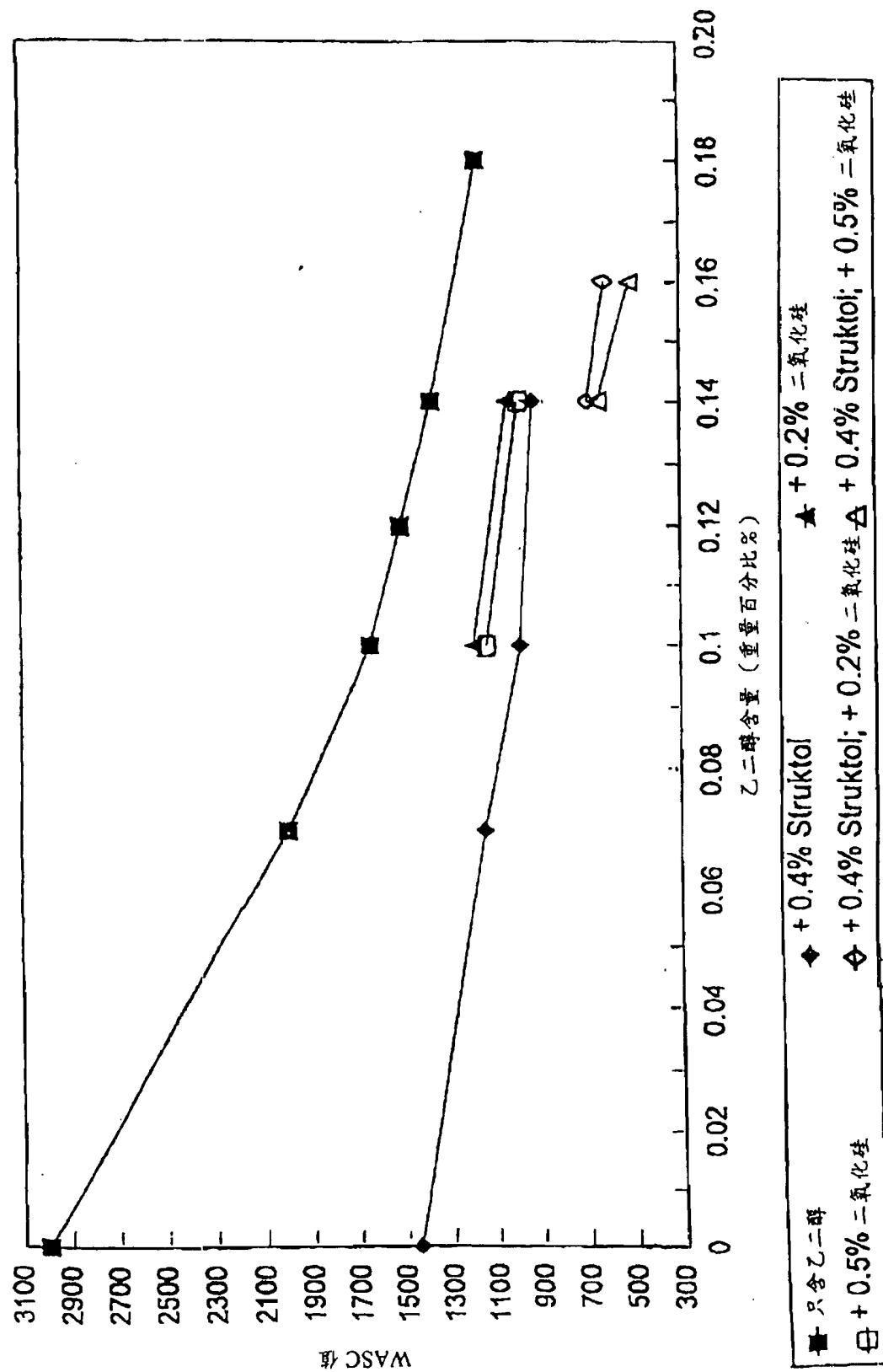


图 4